

Kann man kinetisch labile C-C-Bindungen schon im Grundzustand eines Moleküls erkennen?**

Georgios Markopoulos* und Jörg Grunenberg*

Drei namhafte Wissenschaftler haben kürzlich mehr Realismus bei der theoretischen Vorhersage neuer Moleküle gefordert.^[1-3] Ihr Appell spiegelt nicht nur den Stellenwert und die Erwartungen an moderne Methoden der Computerchemie wider, sondern weist auch auf ein allgemeines Problem hin: Die Bestimmung eines lokalen Minimums auf der Potentialhyperfläche ist eine Routinemethode, liefert jedoch keine Informationen über die kinetische Stabilität der entsprechenden Molekülstruktur. Um Vorhersagen über die kinetische Stabilität eines Moleküls machen zu können, müssen die Übergangszustände (ÜZ) der verschiedenen Reaktionswege bestimmt werden. Die hierzu eingesetzten Optimierungsmethoden erfordern in der Regel die Geometrien der Reaktanten *und* Produkte oder einen realistischen Vorschlag für die Geometrie der ÜZ.^[4] Obwohl Algorithmen ohne diese Einschränkungen entwickelt wurden, bleibt die *a priori* Bestimmung von ÜZ ausgehend von einem definierten Grundzustand nach wie vor schwierig und ist nicht routinemäßig möglich.^[4,5] Zwar können Chemiker mit ihrem umfangreichen Wissen über Reaktionsmechanismen naheliegende Reaktionswege vorhersehen, doch wird dieses Problem mit zunehmender Größe und Komplexität der Moleküle schwieriger und durch die Möglichkeit unbekannter Reaktionswege nahezu unlösbar. Eine zielgerichtete Suche nach ÜZ, die fernab des quadratischen Näherungsbereiches beginnt, ist daher höchst wünschenswert. Wir zeigen hier, dass man durch die zweidimensionale Analyse von 1) relaxierten Kraftkonstanten und 2) Bindungslängen labile Bindungen innerhalb eines Moleküls schon im Grundzustand eines Moleküls identifizieren kann.

Was sind relaxierte Kraftkonstanten? Klassische Kraftkonstanten sind als partielle zweite Ableitung der Energie hinsichtlich einer bestimmten Auslenkungskoordinate definiert; sie beschreiben damit die Krümmung einer eingefrorenen Potentialhyperfläche ohne Relaxation der restlichen Kordinaten. Dieser eher künstliche Ansatz entfällt bei relaxierten Kraftkonstanten: Sie gestatten die Entspannung aller anderen Koordinaten nach einer (infinitesimalen) Auslen-

kung und lassen einen Blick auf den „minimum energy path“ zu.^[6,7] Die damit verknüpte Eindeutigkeit bezüglich der Krümmung der relaxierten Potentialhyperfläche sollte im Prinzip auch das Vorhandensein von niedrig-energetischen ÜZ in der Nähe eines lokalen Minimums widerspiegeln.^[8] Da solche niedrig-energetischen ÜZ zu einer Abflachung der Potentialhyperfläche führen, wären die entsprechenden Auslenkungskoordinaten, d.h. kinetisch labile Bindungen, durch eine ungewöhnlich kleine relaxierte Kraftkonstante charakterisiert. Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir die relaxierten Kraftkonstanten von 71 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zwischen vierfach-koordinierten Kohlenstoffzentren untersucht. Der Datensatz besteht aus experimentell bekannten und hypothetischen Molekülen aus der Fachliteratur mit berechneten Bindungslängen zwischen 1.31 und 1.77 Å. Als Bezugspunkt für kinetisch labile Bindungen haben wir fluktuierende Moleküle miteinbezogen, die niedrige Aktivierungsbarrieren für Bindungsbrüche aufweisen.

Anhand von Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-31G(d)) wurden die Einfachbindungen von 36 Molekülen analysiert.^[9] Wir diskutieren zunächst einige repräsentative Beispiele (Abbildung 1), um allgemeine Trends zu verdeutlichen; der komplette Datensatz kann im Anhang eingesehen werden. Die relaxierte Kraftkonstante des Ethans (**1**) weist einen Wert von 4.19 N cm⁻¹ auf und soll in der Folge als Bezugspunkt für C-C-Einfachbindungen dienen.^[8,10-12] Mit Hinblick auf cyclische Moleküle stellen wir fest, dass die relaxierte Kraftkonstante des Cyclobutans (**2**) um 10% er-

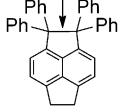
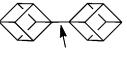
H ₃ C-CH ₃		
1	2	3
1.531 Å	1.554 Å	1.571 Å
4.19 N cm ⁻¹	3.79 N cm ⁻¹	3.68 N cm ⁻¹
(Bezugspunkt)	(90%)	(88%)
		
4	5	6
1.760 Å	1.478 Å	1.369 Å
1.05 N cm ⁻¹	4.68 N cm ⁻¹	9.14 N cm ⁻¹
(25%)	(112%)	(218%)

Abbildung 1. Repräsentative Beispiele für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen und die berechnete Bindungslänge, relaxierte Kraftkonstante und das Verhältnis zu der relaxierten Kraftkonstante des Ethans (B3LYP/6-31G(d)).

[*] Dr. G. Markopoulos, Prof. J. Grunenberg

Institut für Organische Chemie

Technische Universität Braunschweig

Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

E-Mail: g.markopoulos@tu-bs.de

joerg.grunenberg@tu-bs.de

[**] Wir danken Henning Hopf und Roald Hoffmann für hilfreiche Diskussionen. G.M. wurde durch den Fonds der chemischen Industrie und die Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303821> zu finden.

niedrig ist.^[7,10] Dass diese Bindung leichter zu verformen ist als die Ethan-Bindung ist im Rahmen des Ringspannungsmodells einleuchtend. Viergliedrige Ringe liegen auch in dem hochgespannten Käfigmolekül Cuban (3) vor. Die entsprechenden Bindungen sind hier zusätzlich geschwächt. Eine noch kleinere relaxierte Kraftkonstante findet sich für die ungewöhnlich lange Bindung in Verbindung 4,^[13] die Streckung um 0.23 Å führt in diesem Molekül zu einer bemerkenswerten Reduktion der relaxierten Kraftkonstante um 75% im Vergleich zu Ethan. Als Beispiel für eine kurze C-C-Bindung verweisen wir auf die exocyclische Bindung des Cubylcubans (5), die aufgrund eines erhöhten s-Orbital-Anteils verkürzt ist.^[14] Infolgedessen ist die relaxierte Kraftkonstante um 12% erhöht (abermals im Vergleich zu Ethan). Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen können durch geometrische Zwänge noch weiter komprimiert werden, wie z. B. in dem hypothetischen Molekül 6.^[15] Eine Kompression um 0.17 Å im Vergleich zu Ethan führt zu mehr als einer Verdopplung der relaxierten Kraftkonstante, die nun in der Größenordnung der Doppelbindung des Ethens liegt (9.92 N cm^{-1}).^[8,10,12] Es sollte betont werden, dass solche Vergleiche mit klassischen Kraftkonstanten nur bedingt möglich wären, da diese in der Regel für delokalisierte Normalmoden angegeben werden, oder – im Falle einer Definition für eine bestimmte Bindung – stark von dem internen Koordinatensystem abhängen und daher nur schwer zu vergleichen sind.^[6,7]

Wir wenden uns nun dem Hauptpunkt unserer Untersuchung zu: Wenn relaxierte Kraftkonstanten tatsächlich in der Lage sind, niedrig-energetische ÜZ vorherzusagen, dann müssen die relaxierten Kraftkonstanten von kinetisch labilen Bindungen ungewöhnlich klein sein. Als Musterbeispiel für C-C-Bindungsbrüche mit niedriger Aktivierungsbarriere haben wir entartete Cope-Umlagerungen in fluktuierenden Molekülen ausgewählt. Einige typische Moleküle sind in Tabelle 1 gezeigt. Das von Doering und Roth vorgestellte Bullvalen (7) weist für den Bindungsbruch eine experimentell

bestimmte Aktivierungsbarriere von $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf.^[16] B3LYP/6-31G(d) Rechnungen reproduzieren diesen Wert trotz der wohlbekannten Unzulänglichkeiten dieses Funktionalen^[17] zuverlässig ($12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und haben sich auch für andere Moleküle aus Tabelle 1 bewährt.^[18] Interessanterweise ist die berechnete Bindungslänge in 7 nur unwesentlich länger als die des Ethans, während die relaxierte Kraftkonstante um fast 30% kleiner ist – ein eindeutiger Hinweis auf ein ungewöhnlich weiches Bindungspotential in Zusammenhang mit einem niedrig-energetischen ÜZ. Die zunehmende Spannung in der Reihe Barbaralon (8), Barbaralan (9) und Semibullvalen (10) führt zu zunehmenden Bindungslängen und abnehmenden Aktivierungsenthalpien; die relaxierten Kraftkonstanten spiegeln diese Tendenz durchweg wider. Insbesondere für Semibullvalen wurde die Aktivierungsenergie verschiedener Derivate kürzlich mit anderen Eigenschaften der Grundzustandsgeometrie korreliert, z. B. der Kopplungskonstante 1J .^[19] Die Aktivierungsenthalpie für Hypostrophen (11) wurde andererseits zu $21.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet und ist damit wesentlich höher als für jede andere Verbindung in Tabelle 1.^[20,21] Insbesondere weist Hypostrophen (11) eine nur leicht längere Bindung als Semibullvalen (10) auf. Die relaxierte Kraftkonstante der entsprechenden C-C-Bindung in 11 ist trotzdem wesentlich größer als die von 10. Die an nähernde Verfünffachung der Aktivierungsenthalpie von 10 zu 11 ist tatsächlich schon in den relaxierten Kraftkonstanten sichtbar.

Dass mithilfe der relaxierten Kraftkonstanten niedrig-energetische ÜZ vorhergesagt werden können, ist auch in Abbildung 2 veranschaulicht, wo unser Datensatz von 71 relaxierten Kraftkonstanten gegen die entsprechenden Bindungslängen aufgetragen ist.^[23] Die am weitesten verbreitete Beschreibung der Korrelation zwischen klassischen Kraftkonstanten und Bindungslänge beruht auf der Badger-Regel.^[24–26] Anpassungen an diese Regel und an eine Exponentialfunktion sind in Abbildung 2 gezeigt; die entsprechenden Parameter finden sich in den Hintergrundinforma-

Tabelle 1: Fluktuierende Moleküle und ihre berechnete Bindungslänge r_{eq} , relaxierte Kraftkonstante k_{rel} (inklusive dem Verhältnis zu k_{rel} des Ethans) und Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}_{298}$ (B3LYP/6-31G(d)).^[18,21]

Molekül	r_{eq} [Å]	k_{rel} [N cm^{-1}]	ΔH^{\ddagger} [kcal mol^{-1}]
7	1.536	2.98 (71 %)	12.5 ^[18]
8	1.556	2.54 (61 %)	8.8 ^[22]
9	1.588	2.09 (50 %)	6.4 ^[18]
10	1.610	1.78 (42 %)	4.5 ^[18]
11	1.620	2.53 (60 %)	21.9 ^[21]

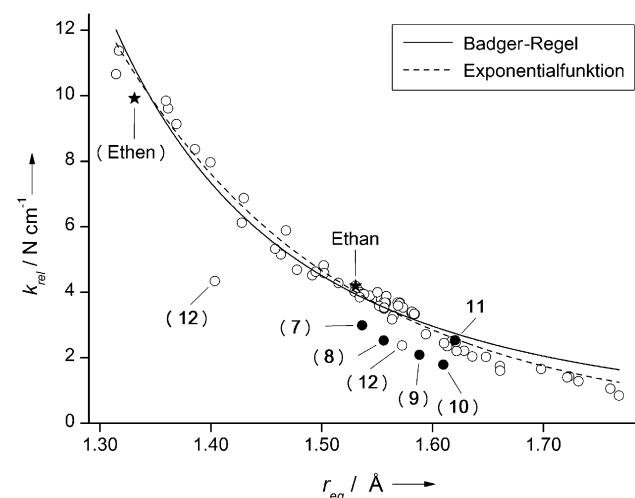


Abbildung 2: Graphische Auftragung der relaxierten Kraftkonstanten k_{rel} gegen die Bindungslängen r_{eq} (B3LYP/6-31G(d)); ausgefüllte Datenpunkte zeigen fluktuierende Moleküle an; geklammerte Datenpunkte wurden aus der Kurvenanpassung ausgeschlossen.

tionen. Beide Formeln unterschätzen die relaxierten Kraftkonstanten von Bindungen, die kürzer als 1.58 Å sind, und überschätzen die relaxierten Kraftkonstanten von längeren Bindungen. Wir betonen jedoch, dass der Datensatz viele ungewöhnliche und hochgespannte Moleküle beinhaltet. Das Hauptresultat dieser zweidimensionalen Darstellung ist trotzdem offensichtlich: die Datenpunkte der fluktuierenden Moleküle **7–10** liegen deutlicher niedriger als von der Badger-Regel vorhergesagt.^[27] Kinetisch labile Bindungen können folglich durch eine einfache zweidimensionale Analyse von Bindungslänge und relaxierter Kraftkonstante identifiziert werden. Die Grenzen dieser Methode werden durch Hypostrophen (**11**) aufgezeigt, welches die mit Abstand höchste Aktivierungsenthalpie der besprochenen fluktuierenden Moleküle besitzt (21.9 kcal mol⁻¹). Der Datenpunkt von **11** liegt im Bereich der Badger-Regel und wir gehen daher davon aus, dass starke Abweichungen von der Badger-Regel nur für labile Bindungen mit einer Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\# < 15$ kcal mol⁻¹ beobachtet werden können. In diesem Zusammenhang möchte wir nochmals die Notwendigkeit einer zweidimensionalen Analyse betonen: Gemäß Tabelle 1 haben **8** und **11** genau die gleiche relaxierte Kraftkonstante, jedoch eklatant unterschiedliche Aktivierungsbarrieren. Nur die Berücksichtigung der entsprechenden Bindungslängeninformation wie in Abbildung 2 offenbart **8** als Ausreißer und somit als Molekül mit einer Bindungsbruchbarriere < 15 kcal mol⁻¹.

Die bisher besprochenen fluktuierenden Moleküle dienten als erfolgreicher Beweis und zur Kalibrierung des vorgestellten Verfahrens. Interessanterweise beinhaltet Abbildung 2 jedoch zwei weitere Datenpunkte, die deutlich von der Badger-Regel abweichen: ein Datenpunkt bei 1.40 Å hat eine um ca. 3 Einheiten zu kleine relaxierte Kraftkonstante und ein weiterer Datenpunkt bei 1.57 Å reicht sich perfekt in die Datenpunkte der fluktuierenden Moleküle **7–10** ein. Sind diese zwei Bindungen besonders anfällig für einen Bindungsbruch? Beide Datenpunkte gehören zu Molekül **12** (Abbildung 3), welches bei der Suche nach hochkomprimierten C-C-Bindungen theoretisch vorhergesagt wurde.^[28] Inspiriert durch die obigen Beobachtungen haben wir die zwei Bindungen auf einen möglichen Bindungsbruch hin untersucht: Tatsächlich konnten wir einen beide Bindungen betreffenden ÜZ mit einer Aktivierungsenthalpie von 6.7 kcal mol⁻¹ lokalisieren. Solch eine niedrige Barriere cha-

rakterisiert **12** als metastabiles („flüchtiges“) Molekül: ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche, das unter normalen Laborbedingungen nicht isoliert werden kann.^[1] Der ÜZ beschreibt eine 1,2-Verschiebung zu dem umgelagerten Produkt **13**, in dem die beiden Bindungen aufgebrochen und eine neue Bindung und ein (Singulett) Carben entstanden sind. Verbindung **13** hat eine um beeindruckende 105.7 kcal mol⁻¹ niedrigere Enthalpie als Reaktant **12**. Dass ein niedrig-valentes Carben gegenüber einer formal korrekten Lewis-Struktur bevorzugt ist, ist eine bemerkenswerte Demonstration der immensen Spannungsenergie in **12**.^[29] Insbesondere wagen wir zu behaupten, dass solch ein ungewöhnlicher Reaktionsweg ohne einen entsprechenden Hinweis durch die relaxierten Kraftkonstanten schwer vorherzusehen wäre: Eine der betroffenen Bindungen ist sehr kurz (1.404 Å) und würde normalerweise nicht mit einer niedrigen Bindungsbruchbarriere assoziiert werden.^[30] Erst wenn die relaxierte Kraftkonstante mitberücksichtigt wird, ist die kinetische Labilität augenfällig.

Die obigen Beispiele belegen die Effektivität unserer Methode zur Vorhersage kinetischer Instabilität: Abweichungen von der empirischen Korrelation zwischen relaxierter Kraftkonstante und Bindungslänge offenbaren labile Bindungen innerhalb eines Moleküls.^[26] Die direkte Identifizierung der „Achillessehne“ eines Moleküls in Kombination mit den effizienten und wohlbekannten Algorithmen zur Lokalisierung von Sattelpunkten verkürzt die zeitintensive Suche nach Übergangszuständen. Wir hoffen daher, dass das vorgestellte Verfahren zu mehr Realismus in der Vorhersage neuer Moleküle beitragen wird. Da die Methode auf routinemäßig zugänglichen Eigenschaften der Grundzustandsgeometrie beruht, ist sie leicht anwendbar, und die Anfertigung entsprechender Badger-Graphen für eine Vielzahl von Bindungstypen, auch zwischen unterschiedlichen Elementen, wird ohne großen Aufwand möglich sein.

Eingegangen am 3. Mai 2013,
veränderte Fassung am 25. Juni 2013
Online veröffentlicht am 14. August 2013

Stichwörter: Compliance-Konstanten · Dichtefunktionalrechnungen · Metastabile Verbindungen · Potentialhyperfläche · Reaktivität

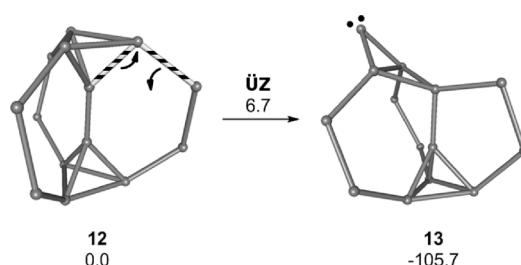


Abbildung 3. Umlagerung von **12** entlang den Bindungen mit ungewöhnlich niedriger relaxierter Kraftkonstante und die berechneten relativen Enthalpien ΔH_{298} in kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(d)). Zwei der labilen Bindungen sind hervorgehoben; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

- [1] R. Hoffmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7276–7279; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164–7167.
- [2] Gutachten zu diesem Appell: a) G. Frenking, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7280–7281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7168–7169; b) W. Koch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7170; c) M. Reiher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7283–7284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7171; d) F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7172.
- [3] Leserbriefe zu diesem Appell: [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3757/homepage/debate/index.html](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3757/homepage/debate/index.html) (zuletzt aufgerufen am 24. April 2013); [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3773/homepage/debate/index.html](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3773/homepage/debate/index.html) (International Edition, zuletzt aufgerufen am 24. April 2013).

- [4] a) H. B. Schlegel, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 790–809; b) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1514–1527.
- [5] a) S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335–2345; b) K. Ohno, S. Maeda, *Phys. Scr.* **2008**, *78*, 058122; c) R. A. Olsen, G. J. Kroes, G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9776–9792.
- [6] Relaxierte Kraftkonstanten sind unabhängig vom internen Koordinatensystem und daher höchst transferier- und vergleichbar. Dies gilt auch für schwache Wechselwirkungen, siehe: J. Grunenberg, G. Barone, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4757–4762.
- [7] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1558–1567.
- [8] D. Cremer, A. Wu, A. Larsson, E. Kraka, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 396–412.
- [9] Ausführliche methodische Prüfung hat die Zuverlässigkeit von B3LYP/6-31G(d) für die Berechnung von relaxierten Kraftkonstanten erwiesen (siehe Hintergrundinformationen).
- [10] W. Zou, R. Kalesky, E. Kraka, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 084114.
- [11] J. A. Larsson, D. Cremer, *J. Mol. Struct.* **1999**, *485*–486, 385–407.
- [12] J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4150–4153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4027–4029.
- [13] T. Takeda, H. Kawai, R. Herges, E. Mucke, Y. Sawai, K. Murakoshi, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3693–3697.
- [14] P. E. Eaton, K. Pramod, T. Emrick, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4111–4123.
- [15] D. R. Huntley, G. Markopoulos, P. M. Donovan, L. T. Scott, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7721–7725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7549–7553.
- [16] a) W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 715–737; b) H. Günther, J. Ulmen, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3781–3786.
- [17] H. Kruse, L. Goerigk, S. Grimme, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10824–10834.
- [18] D. A. Hrovat, E. C. Brown, R. V. Williams, H. Quast, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2627–2632.
- [19] D. F. Jana, M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2548–2552.
- [20] R. Pettit, J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4957–4958.
- [21] D. J. Tantillo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1075–1078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1033–1036.
- [22] Für frühere B3P86/6-311 + G(d,p) Rechnungen, siehe: H.-S. Wu, H. Jiao, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10524–10525.
- [23] Zum Vergleich ist der Datenpunkt für die Doppelbindung des Ethens angegeben.
- [24] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 128–131; b) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [25] E. Kraka, J. A. Larsson, D. Cremer, *Computational Spectroscopy* (Hrsg.: J. Grunenberg), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 105–149.
- [26] Für Ausnahmen der Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke, siehe: M. Kaupp, S. Riedel, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1865–1872.
- [27] Die Abweichung der Datenpunkte **7–10** kann tatsächlich noch ausgeprägter sein unter Berücksichtigung, dass B3LYP die relaxierten Kraftkonstanten von dreigliedrigen Ringen zu überschätzen neigt (siehe Hintergrundinformationen).
- [28] G. Martínez-Guajardo, K. J. Donald, B. K. Wittmaack, M. A. Vazquez, G. Merino, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4058–4061.
- [29] N. Igor, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6982–6984.
- [30] A. A. Zavitsas, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 897–898.
- [31] J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 241–248.
- [32] L. H. Jones, B. I. Swanson, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 128–134.
- [33] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 184101.
- [34] a) Z. Konkoli, D. Cremer, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 1–9; b) Z. Konkoli, J. A. Larsson, D. Cremer, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 11–27; c) Z. Konkoli, D. Cremer, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 29–40; d) Z. Konkoli, J. A. Larsson, D. Cremer, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 41–55.
- [35] Gaussian 09 (Revision A.02), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [36] K. Brandhorst, *Compliance 2.0*, Braunschweig, **2006**. (<http://www.oc.tu-bs.de/Grunenberg/compliance.html>; zuletzt aufgerufen am 24. April **2013**).